

Гликин М. А.,
Тарасов В. Ю.,
Зубцов Е. И.,
Черноусов Е. Ю.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ. ВЛИЯНИЕ УПРАВЛЯЮЩИХ ПАРАМЕТРОВ

Изучено влияние основных управляющих параметров на протекание деструктивных превращений углеводородов в неорганических расплавах с получением жидких продуктов. Оптимальная температура — 500 °С, время контакта — 0,15–0,20 с. В качестве расплава рекомендовано применять бинарные эвтектические смеси хлоридов металлов на основе кислот Льюиса — $ZnCl_2$ или $FeCl_3$.

Ключевые слова: углеводороды, деструкция, расплав, эвтектические смеси, управляющие параметры.

1. Введение

Деструктивная переработка углеводородного сырья в неорганических расплавах является одним из перспективных направлений химической технологии. Проведение деструктивных превращений в неорганических расплавах характеризуется высокой эффективностью, эксплуатационной гибкостью и может быть рассмотрен как альтернатива традиционным процессам крекинга и пиролиза углеводородов в трубчатых печах и газ-лифтных реакторах. Этим обосновывается актуальность проведенного исследования.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Неорганические расплавы в технологии превращения органических веществ впервые были применены в начале XX века [1]. С самого начала ведения процессов в расплавах главным направлением развития стала технология деструктивной переработки различного углеводородного сырья. К настоящему времени имеются сведения о применении неорганических расплавов разнообразного состава в качестве реакционных сред и/или катализаторов для ведения деструктивных превращений углеводородов. Разнообразны также типы процессов. В расплавах осуществляют крекинг [2, 3], пиролиз [4, 5], газификацию [6], гидрокрекинг [7], окисление [8] и другие процессы переработки углеводородов. Переработку проводят в широком диапазоне температур и давлений. В качестве исходного сырья может использоваться широкий спектр органических материалов, содержащих в своем составе углеводороды: нефть [3], индивидуальные и смеси углеводороды [1, 2, 7], органические отходы [8, 9], биомасса [5, 6, 9] и др. [10].

Абсолютное большинство имеющихся в литературе публикаций не имеют данных о влиянии управляющих параметров на протекание химических превращений. Это во многом затрудняет реализацию перспективных

разработок в масштабах опытных и промышленных установок.

При проведении химических превращений в расплавленных средах основными управляющими параметрами являются температура, давление, время контакта, площадь контакта, свойства расплава (его состав). Как правило, деструктивные превращения в расплавах проводят при атмосферном давлении, следовательно в большинстве случаев этот параметр имеет второстепенное значение. Значение площади контакта (поверхности раздела фаз) в условиях исследуемого процесса характеризует скорости химической реакции. Влияние этого параметра изучено при рассмотрении кинетики процесса [11].

3. Объект, цель и задачи исследования

Объект исследования — превращения углеводородов в расплаве неорганических веществ.

Целью данной работы является исследование влияния основных управляющих параметров на состав и выход продуктов деструктивной переработки различного углеводородного сырья в неорганических расплавах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: определить влияние температуры, времени контакта и химического состава расплава на состав и выход продуктов деструктивной переработки сырой нефти, мазута, прямогонного бензина и *n*-гексана; выявить и проанализировать основные характерные закономерности в полученных зависимостях; определить оптимальные значения основных управляющих параметров.

4. Методика экспериментальных исследований

Экспериментальные исследования проводились на проточной лабораторной установке с реактором барботажного типа. Конструкция реактора обеспечивает

подачу реагентов под слой расплава. Сырье с расплавом взаимодействует в пузырьковом режиме барботажа. Для приготовления расплава использовались соли — хлориды металлов (бинарные эвтектические смеси), и металлы — свинец и олово. В качестве сырья использовались сырая западносибирская нефть, мазут, прямогонный бензин и индивидуальные углеводороды (в частности n-гексан). Исследования проводились в интервале температур 400–600 °С. Состав сырья и продуктов реакции определялся методами хроматографии. Фракционный состав жидких продуктов определялся путем атмосферной разгонки. Более подробно методика описана в [3].

5. Экспериментальные данные

В табл. 1 приведен состав используемого сырья.

Таблица 1

Состав сырой западносибирской нефти и мазута

Показатель	Сырая нефть	Мазут
Фракционный состав, % масс.		
Газы	0	0
Бензиновая фракция (н. к. –180 °С)	14,9	0,2
Дизельная фракция (180–350 °С)	32,0	2,2
Мазут (>350 °С)	52,1	96,8
Потери	1,0	0,8
Сумма светлых фракций	46,9	2,4
Групповой состав бензиновой фракции, % масс.		
Парафины	21,0	24,4
Изопарафины	29,2	20,3
Ароматика	15,8	27,7
Нафтены	23,2	16,9
Олефины	0	2,7
Октановое число прямогонного бензина, пунктов		
ОЧИ	63	—
ОЧМ	56	—

Температура. В качестве расплава применялись легкоплавкая смесь металлов Pb-Sn (в массовом соотношении 6,5 : 1) и смеси хлоридов металлов LiCl-KCl и NaCl-ZnCl₂ (в мольном соотношении 0,57 : 0,43 и 0,62 : 0,38 соответственно). Во всех экспериментах по изучению влияния температуры высота слоя расплава и объемный расход сырья оставались неизменными и поддерживались равными 40 мм и 1,15 мл/мин. Применение расплавов различного состава позволило получить обобщенные температурные зависимости и характерные закономерности независимо от возможной каталитической активности расплава и некоторых других управляющих параметров, обусловленных физико-химическими свойствами расплава. Полученные экспериментальные данные по переработке сырой нефти представлены в табл. 2 (ОЧМ — октановое число по моторному методу, ОЧИ — по исследовательскому).

Таблица 2

Влияние температуры на выход продуктов переработки сырой нефти

Рас- плав	Показатель	Температура, °С				
		400	450	500	550	600
Pb- Sn	Фракционный состав, % масс.					
	Газы	0,8	2,7	3,5	4,2	4,9
	Бензиновая фракция (н. к. –180 °С)	15,5	19,1	19,2	19,4	20,0
	Дизельная фракция (180–350 °С)	33,8	36,0	40,2	40,6	36,5
	Газойлевая фракция (>350 °С)	47,8	38,0	27,5	24,7	24,5
	Твердые продукты + потери	2,1	4,2	8,7	11,1	14,1
	Сумма светлых фракций	49,3	55,1	59,4	60,0	56,5
	Групповой состав бензиновой фракции, % масс.					
	Парафины	22,1	23,3	22,7	22,3	19,0
	Изопарафины	28,0	25,8	25,6	24,3	21,5
	Ароматика	14,4	14,7	16,9	19,9	23,0
	Нафтены	23,1	22,4	21,1	19,9	18,3
	Олефины	2,8	8,0	9,2	10,9	12,7
	Октановое число бензиновой фракции, пунктов					
ОЧМ	67	66	66	67	68	
ОЧИ	72	72	71	71	74	
LiCl- KCl	Фракционный состав, % масс.					
	Газы	1,2	2,5	4,0	5,7	7,4
	Бензиновая фракция (н. к. –180 °С)	16,3	19,7	20,6	20,1	20,3
	Дизельная фракция (180–350 °С)	35,5	38,2	41,7	40,4	39,8
	Газойлевая фракция (>350 °С)	44,2	34,4	25,5	21,5	14,9
	Твердые продукты + потери	2,8	5,2	8,2	12,3	17,6
	Сумма светлых фракций	51,8	57,9	62,3	60,5	60,1
	Групповой состав бензиновой фракции, % масс.					
	Парафины	20,6	22,0	19,4	18,2	17,4
	Изопарафины	28,8	28,2	27,1	25,5	23,6
	Ароматика	13,8	15,2	17,5	20,7	24,4
	Нафтены	22,5	19,8	20,3	19,7	18,7
	Олефины	3,5	8,8	10,4	11,6	13,0
	Октановое число бензиновой фракции, пунктов					
ОЧМ	67	67	68	69	68	
ОЧИ	73	74	75	76	75	
NaCl- ZnCl ₂	Фракционный состав, % масс.					
	Газы	2,0	3,5	4,2	5,4	6,8
	Бензиновая фракция (н. к. –180 °С)	18,5	21,9	23,3	21,3	21,4
	Дизельная фракция (180–350 °С)	35,7	40,2	45,7	44,7	42,7
	Газойлевая фракция (>350 °С)	41,0	28,9	18,6	16,6	13,3
	Твердые продукты + потери	2,8	5,5	8,2	12,0	15,8
	Сумма светлых фракций	54,2	62,1	69,0	66,0	64,1
	Групповой состав бензиновой фракции, % масс.					
	Парафины	21,7	21,1	17,8	15,8	14,7
	Изопарафины	29,3	29,7	31,2	31,7	29,7
	Ароматика	15,9	15,5	16,4	17,4	19,9
	Нафтены	22,7	20,8	21,1	20,9	20,7
	Олефины	4,2	10,4	12,7	13,8	14,6
	Октановое число бензиновой фракции, пунктов					
ОЧМ	72	78	80	82	84	
ОЧИ	78	85	88	89	90	

Результаты экспериментов по определению влияния температуры на выход светлых нефтепродуктов при деструктивной переработке мазута в расплаве NaCl-ZnCl₂ представлены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние температуры на выход продуктов переработки мазута

Показатель	Температура, °С				
	400	450	500	550	600
Фракционный состав, % масс.					
Газы	0,7	2,2	4,2	5,7	6,3
Бензиновая фракция (н. к. -180 °С)	3,2	7,6	12,0	10,3	10,1
Дизельная фракция (180-350 °С)	7,6	10,3	14,1	12,8	11,9
Газойлевая фракция (>350 °С)	86,8	76,4	63,3	62,5	61,6
Твердые продукты + потери	1,7	3,5	6,4	8,7	10,1
Сумма светлых фракций	10,8	17,9	26,1	23,1	22,0
Групповой состав бензиновой фракции, % масс.					
Парафины	22,7	20,9	17,4	14,1	12,8
Изопарафины	21,1	23,0	26,5	26,6	23,1
Ароматика	27,9	28,2	29,6	23,4	36,4
Нафтены	17,2	16,1	13,7	9,1	6,3
Олефины	3,0	5,5	8,4	11,8	17,2
Октановое число бензиновой фракции, пунктов					
ОЧМ	70	75	78	79	78
ОЧИ	78	82	86	87	87

Время контакта. Влияние времени контакта на выход продуктов деструктивной переработки сырой нефти в расплаве NaCl-ZnCl₂ и мазута в расплаве KCl-ZnCl₂ при 500 °С и расходе сырья 1,15 мл/мин представлено на рис. 1 и 2.

Химический состав расплава. В рамках данной работы влияние состава расплава изучалось на бинарных эвтектических смесях хлоридов металлов: LiCl-KCl, NaCl-CuCl, CuCl-ZnCl₂, NaCl-ZnCl₂, KCl-ZnCl₂, NaCl-MgCl₂, CuCl-CaCl₂, KCl-FeCl₃. Исследования проводились при оптимальных температуре и времени контакта — 500 ± 5 °С и 0,18 ± 0,02 с. Результаты представлены в табл. 4, 5.

Важным аргументом, доказывающим целесообразность прямой переработки сырой нефти, является повышение качества прямогонного бензина в результате его прохода через реактор с расплавом. В табл. 6 представлены экспериментальные данные по выходу и групповому составу бензиновой фракции, полученной из прямогонного бензина.

Для более глубокого изучения каталитического действия хлоридных расплавов на превращения углеводородов проведена серия экспериментов с использованием в качестве реагента гексана нормального строения (чистота не менее 99,0 %). Результаты представлены в табл. 7.

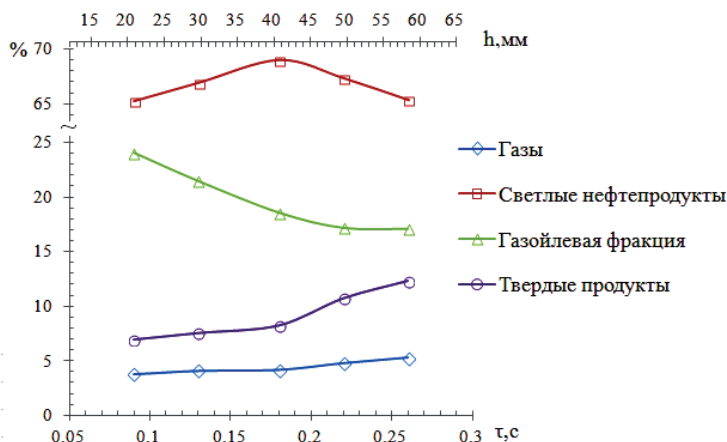


Рис. 1. Выход продуктов переработки нефти в зависимости от времени контакта (τ) и высоты слоя расплава (h) в расплаве NaCl-ZnCl₂

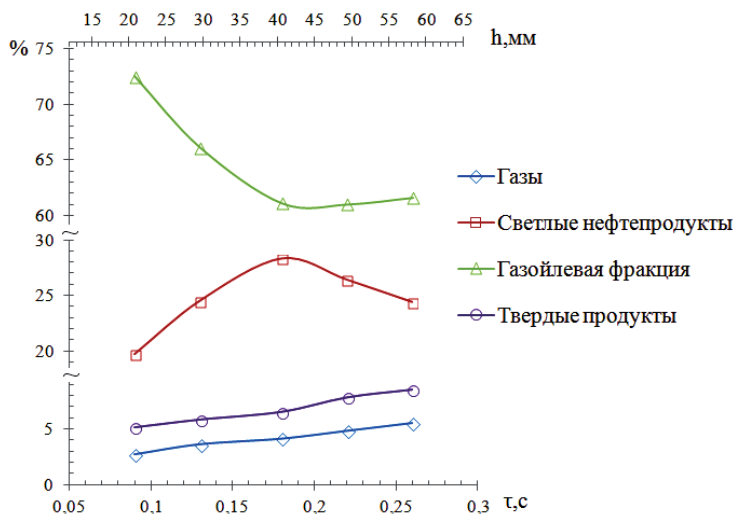


Рис. 2. Выход продуктов переработки мазута в зависимости от времени контакта (τ) и высоты слоя расплава (h) в расплаве KCl-ZnCl₂

Таблица 4

Влияние состава расплава на выход продуктов переработки мазута

Показатель	Расплав							
	LiCl-KCl	NaCl-CuCl	CuCl-ZnCl ₂	NaCl-ZnCl ₂	KCl-ZnCl ₂	NaCl-MgCl ₂	CuCl-CaCl ₂	KCl-FeCl ₃
Фракционный состав, % масс.								
Газы	3,9	3,6	4,5	4,2	4,1	4,6	3,8	6,9
Бензиновая фракция (н. к. -180 °С)	9,3	10,4	14,2	12,0	13,8	8,9	11,2	13,5
Дизельная фракция (180-350 °С)	10,2	12,7	15,2	14,1	14,5	10,1	12,3	15,2
Газойлевая фракция (>350 °С)	67,8	64,8	57,7	63,3	61,1	67,3	63,9	51,6
Твердые продукты + потери	8,8	8,5	8,4	6,4	6,5	9,1	8,8	12,8
Сумма светлых фракций	19,5	23,1	29,4	26,1	28,3	19,0	23,5	28,7
Групповой состав бензиновой фракции, % масс.								
Парафины	19,6	14,9	14,2	16,8	17,4	20,1	15,3	11,4
Изопарафины	23,1	24,0	28,4	27,2	26,5	24,2	26,6	32,7
Ароматика	32,9	36,7	28,9	30,3	29,6	29,0	33,8	30,2
Нафтены	10,4	12,4	15,3	13,5	13,7	11,9	12,3	9,3
Олефины	9,7	10,3	11,7	8,9	8,4	9,7	9,9	12,8
Октановое число бензиновой фракции, пунктов								
ОЧМ	70	74	84	78	80	69	74	86
ОЧИ	77	81	89	86	88	75	82	90

Таблица 5

Влияние состава расплава на выход продуктов переработки сырой нефти

Показатель	Расплав							
	LiCl-KCl	NaCl-CuCl	CuCl-ZnCl ₂	NaCl-ZnCl ₂	KCl-ZnCl ₂	NaCl-MgCl ₂	CuCl-CaCl ₂	KCl-FeCl ₃
Фракционный состав, % масс.								
Газы	4,0	3,2	5,8	4,2	4,3	4,5	3,5	7,2
Бензиновая фракция (н. к. -180 °С)	20,6	23,4	25,8	23,3	28,4	20,2	22,9	26,3
Дизельная фракция (180-350 °С)	41,7	42,5	45,4	45,7	44,4	42,7	43,3	44,9
Газойлевая фракция (>350 °С)	25,5	21,5	12,1	18,6	16,6	23,5	21,4	10,0
Твердые продукты + потери	8,2	9,4	10,7	8,2	8,3	9,1	8,9	11,6
Сумма светлых фракций	62,3	65,9	71,4	69,0	70,8	62,9	66,2	71,2
Групповой состав бензиновой фракции, % масс.								
Парафины	19,4	17,2	15,7	17,8	17,2	19,8	16,9	16,2
Изопарафины	27,1	29,0	31,9	31,2	32,5	28,3	28,8	33,7
Ароматика	17,5	17,5	18,9	16,4	17,0	18,2	17,9	18,2
Нафтены	20,3	20,8	14,8	21,1	20,7	19,7	21,2	12,6
Олефины	10,4	10,0	13,4	12,7	11,9	9,9	10,3	14,7
Октановое число бензиновой фракции, пунктов								
ОЧМ	68	75	85	80	82	67	74	87
ОЧИ	75	81	90	88	89	74	82	91

Таблица 6

Состав бензиновой фракции, полученной из прямогонного бензина

Показатель	Расплав							
	LiCl-KCl	NaCl-CuCl	CuCl-ZnCl ₂	NaCl-ZnCl ₂	KCl-ZnCl ₂	NaCl-MgCl ₂	CuCl-CaCl ₂	KCl-FeCl ₃
Выход фракции, %	95,8	95,3	94,4	96,1	95,8	95,5	96,3	93,7
Плотность, г/мл	0,748	0,736	0,755	0,728	0,734	0,740	0,751	0,759
Групповой состав, % масс.								
Парафины	16,3	13,6	8,4	10,3	9,7	15,8	12,8	7,2
Изопарафины	27,1	29,9	35,7	30,1	33,9	28,3	29,2	37,7
Ароматика	16,9	17,9	21,2	22,7	20,8	17,4	18,6	30,4
Нафтены	17,7	18,3	16,9	17,5	18,0	19,7	19,0	13,7
Олефины	16,2	13,8	10,4	11,6	10,9	15,6	12,3	9,4
Октановое число, пунктов								
ОЧМ	69	76	84	82	83	68	76	85
ОЧИ	75	82	90	89	89	76	83	92

Таблица 7

Состав продуктов переработки *n*-гексана

Расплав	Содержание продукта, % масс.						
	Газы	Жидкие продукты					Твердые продукты
		C ₅	<i>i</i> -C ₆ H ₁₄	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	другие C ₆	C ₇₊	
LiCl-KCl	0,4	0,3	3,7	84,6	6,8	2,0	2,2
NaCl-CuCl	0,4	1,7	7,3	80,2	6,2	2,2	2,0
CuCl-ZnCl ₂	1,7	0,9	31,3	38,5	23,3	3,1	1,2
NaCl-ZnCl ₂	0,5	2,1	23,6	60,8	9,4	2,8	0,8
KCl-ZnCl ₂	1,1	0,8	28,9	49,3	15,8	3,0	1,1
NaCl-MgCl ₂	0,9	0,7	4,4	86,7	4,7	1,0	1,6
CuCl-CaCl ₂	0,8	1,5	8,4	75,0	9,7	1,9	2,7
KCl-FeCl ₃	2,4	4,0	35,4	26,2	28,6	1,5	1,9

6. Анализ экспериментальных данных и обсуждение результатов

Температура. Важнейшим показателем при переработке сырой нефти является выход светлых нефтепродуктов (рис. 3).

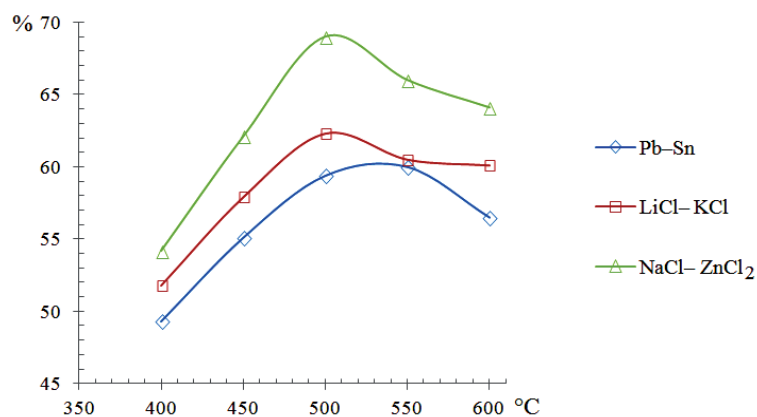


Рис. 3. Температурная зависимость выхода светлых нефтепродуктов

С ростом температуры от 400 до 500 °C наблюдается стремительное увеличение выхода светлых углеводородов прямопропорционально увеличению глубины превращения нефти, главным образом, за счет снижения выхода газойлевой фракции. При увеличении температуры до 550 °C выход светлых фракций остается на прежнем уровне (60,0 % в расплаве Pb-Sn) или незначительно снижается (в расплавах LiCl-KCl на 1,8 % и NaCl-ZnCl₂ на 3,0 %), преобладающими становятся реакции образования газов и твердых продуктов как из газойлевой фракции, так и частично из бензиновой и дизельной. При дальнейшем увеличении температуры до 600 °C выход светлых нефтепродуктов снижается независимо от состава расплава и селективность резко смещается в сторону образования газов и твердых продуктов. При этом снижение выхода газойлевой фракции становится незначительным по сравнению с интервалом 400–500 °C, а газы и твердые продукты, вероятно, образуются из углеводородов светлых фракций, что приводит к снижению их выхода. Максимальный выход светлых

нефтепродуктов наблюдается при 500 °C в расплаве NaCl-ZnCl₂ и составляет 69,0 %. Обобщая полученные данные, можно сделать вывод, что в изученном интервале оптимальной температурой для максимального выхода светлых фракций является ~ 500 °C. При более низких температурах, очевидно, не достигается достаточная глубина превращения сырья, а при более высоких — селективность превращений смещается в сторону образования газообразных и твердых продуктов при незначительном снижении выхода газойлевой фракции.

Зависимость выхода газов и твердых продуктов от температуры незначительно зависит от состава расплава и в общем виде близка к линейной. В исследуемом интервале температур в солевых расплавах газы и твердые продукты образуются в большем количестве, что связано с более глубоким превращением сырья. Количество таких побочных продуктов обусловлено термодинамической вероятностью и скоростью их образования, а сами газы и твердые продукты являются неотъемлемыми составляющими продуктов деструктивной переработки углеводородов. При повышении температуры от 400 °C до 600 °C суммарный выход газов и твердых продуктов увеличивается с 2,9 % в Pb-Sn до 25,0 % в LiCl-KCl.

Газойлевая фракция представляет собой смесь углеводородов, выкипающих выше 350 °C и не являющихся твердыми продуктами. Учитывая направленность данной работы, газойлевая фракция наряду с твердыми продуктами и газами является побочным продуктом. Количество образующейся газойлевой фракции при переработке нефти зависит как от состава расплава, так и, главным образом, от температуры. В интервале 400–500 °C независимо от состава расплава выход газойлевой фракции резко снижается. В интервале 500–600 °C снижение выхода становится менее заметным, но состав расплава оказывает уже значительно большее влияние. Так, при 400 °C разница в выходе газойлевой фракции в расплавах Pb-Sn и NaCl-ZnCl₂ составляет 6,8 %, при 500 °C — 8,9 %, а при 600 °C — уже 11,2 %.

Анализируя зависимость выхода светлых нефтепродуктов при переработке мазута (табл. 3), можно выделить две области: возрастания выхода светлых нефтепродуктов с 10,8 до 26,1 % в интервале 400–500 °C и снижения выхода данных продуктов с 26,1 до 22,0 % при повышении температуры до 600 °C. Наличие экстремума в области 500 °C можно объяснить по аналогии с процессом переработки нефти: при более низких температурах не достигается достаточная глубина превращения сырья, а при более высоких — селективность превращений смещается в сторону образования газообразных и твердых продуктов при незначительном снижении выхода газойлевой фракции. Выход газойлевой фракции стремительно снижается до 500 °C с 86,8 до 63,3 % и остается приблизительно на одном уровне до 600 °C. Содержание твердых продуктов и газов в продуктах реакции с ростом температуры возрастает по зависимости, близкой к линейной, и при 600 °C составляет 10,1 и 6,3 % соответственно.

Время контакта. Время контакта сырья с расплавом существенно влияет на состав и выход продуктов.

Зависимости выхода основных продуктов, полученных при переработке нефти и мазута, аналогичны.

С увеличением времени контакта выход газов и твердых продуктов в интервале 0,09–0,27 с увеличивается линейно. При увеличении времени контакта в три раза выход газов увеличивается для нефти в 1,4 раза, для мазута — в 2,0, а выход твердых продуктов — в 1,8 и 1,7 раза соответственно. Выход газойлевой фракции при увеличении времени контакта уменьшается со снижающейся скоростью и становится практически неизменным при $\tau > 0,2$ с. Кривая выхода светлых нефтепродуктов из нефти и мазута имеет максимум при 0,15–0,20 с. Наличие экстремума, вероятно, как и в случае с температурной зависимостью, можно объяснить следующим: при меньших значениях времени контакта не достигается достаточная глубина превращения сырья, а при более высоких — селективность превращения смещается в сторону образования газообразных и твердых продуктов за счет вторичных реакций при незначительном снижении выхода газойлевой фракции.

При 500 °С для деструктивной переработки сырой нефти и мазута оптимальным временем контакта является 0,15–0,20 с, при котором достигается максимальный выход целевых продуктов. Обобщая данные о влиянии времени контакта на состав и выход продуктов можно сделать следующий вывод: в изученных условиях деструктивной переработки углеводородного сырья в расплавах увеличение времени контакта сырья с расплавом оказывает такое же влияние на состав и выход продуктов, как и повышение температуры процесса, т. е. результаты, полученные при высокой температуре и малом времени контакта, примерно аналогичны результатам, полученным при большем времени контакта, но при более низкой температуре. Справедливость такого утверждения, которое может быть рассмотрено только как приближенное, ограничивается температурными пределами исследуемого процесса 400–600 °С. Зависимости влияния времени контакта могут существенно отличаться для расплавов различного состава при прочих равных условиях.

Химический состав расплава. Анализируя данные по переработке сырой нефти в различных расплавах можно сделать общий вывод, что состав расплава при прочих равных условиях оказывает влияние, как на количественный, так и на качественный состав продуктов. Происходит перераспределение выхода газов, жидких и твердых продуктов, меняется соотношение отдельных углеводородных фракций. Значительно меняется групповой химический состав бензиновой фракции, что выражается, главным образом, в значениях октановых чисел.

Выход газов, в целом, не высокий. Максимальный выход газообразных (как и твердых) продуктов получен в расплаве $KCl-FeCl_3$ — 7,2 %. В остальных случаях выход газов не превышает 4,7 %. Максимальный выход бензиновой и дизельной фракций получен в расплаве $CuCl-ZnCl_2$ — 71,4 % (увеличение выхода светлых нефтепродуктов составило 25,5 %), минимальный — в расплаве $LiCl-KCl$ — 62,3 % (прирост светлых — 15,4 %). Соотношение бензиновой к дизельной фракции изменяется от 0,47 в $NaCl-MgCl_2$ до 0,67 в $KCl-ZnCl_2$. Твердые продукты образуются в количестве 8,2–11,6 %. Газойлевая фракция в среднем составляет 17,4–25,5 % от массы продуктов, ее выход резко снижается в рас-

плавах $CuCl-ZnCl_2$ (12,1 %) и $KCl-FeCl_3$ (10,0 %). По сравнению с прямогонным бензином ОЧМ повышается на 11–31 пункт, а ОЧИ — на 11–28 пунктов. Наиболее существенное повышение октановых чисел наблюдается в расплавах $CuCl-ZnCl_2$, $NaCl-ZnCl_2$, $KCl-ZnCl_2$ и $KCl-FeCl_3$.

При переработке мазута выход бензиновой фракции, в зависимости от состава расплава составляет 8,9–14,2 %, дизельной — 10,1–15,2 %. Суммарный выход светлых нефтепродуктов увеличивается на величину от 16,6 % ($NaCl-MgCl_2$) до 27,0 % ($CuCl-ZnCl_2$). Соотношение бензиновой фракции к дизельной изменяется от 0,82 в $NaCl-CuCl$ до 0,95 в $KCl-ZnCl_2$. Твердые продукты образуются в количестве 6,4–12,8 %. Выход газойлевой фракции изменяется от 51,6 % в $KCl-FeCl_3$ до 67,8 % в $LiCl-KCl$. Октановые числа получаемой бензиновой фракции составляют 70–86 пунктов для ОЧМ и 77–90 пунктов для ОЧИ. Наиболее высокие значения ОЧИ, как и при переработке нефти, получены в расплавах $CuCl-ZnCl_2$ (89 пунктов), $NaCl-ZnCl_2$ (86 пунктов), $KCl-ZnCl_2$ (88 пунктов) и $KCl-FeCl_3$ (90 пунктов).

Углеводороды бензиновой фракции, содержащиеся в исходном сырье (в частности в сырой нефти), в результате взаимодействия с расплавом хлоридов металлов подвергаются химическим превращениям, что выражается в изменении физико-химических свойств и химического состава получаемой бензиновой фракции. Плотность изменяется незначительно, и возрастает в зависимости от расплава от 0,712 г/мл до 0,728–0,759 г/мл. Групповой состав значительно зависит от химического состава применяемого расплава-катализатора. Изменение соотношения между группами углеводородов достигает 2,26 для парафинов в расплавах $LiCl-KCl$ и $KCl-FeCl_3$. В результате переработки в прямогонном бензине появляются непредельные углеводороды, содержание которых колеблется от 9,4 % в $KCl-FeCl_3$ до 16,2 % в $LiCl-KCl$. В этих же расплавах наблюдается максимальное отличие в содержании ароматических углеводородов — на 13,5 %. Примечательно, что при незначительных отличиях в селективности превращений по бензиновой фракции (выход 93,7–96,3 %) содержание ароматики и олефинов в зависимости от состава расплава изменяется антибатно. Практической пользой от переработки прямогонных бензинов является значительное повышение их октановых чисел на 12–29 пунктов (как для ОЧМ, так и для ОЧИ) при небольшой потере в выходе (на 3,7–6,3 %).

На примере п-гексана получены данные, свидетельствующие о явной каталитической активности используемых расплавов в процессе деструктивной переработки углеводородов. Степень превращения и выход отдельных продуктов в зависимости от состава расплава отличаются в разы. Высокие степени превращения п-гексана (более 50 %) получены в расплавах $CuCl-ZnCl_2$, $KCl-ZnCl_2$ и $KCl-FeCl_3$. В этих же расплавах (а также в $NaCl-ZnCl_2$) получен высокий выход изомеров, что согласуется с данными по групповому составу бензиновых фракций, полученных при переработке нефти и мазута.

7. Выводы

В результате проведенных исследований:

1. Получены качественные и количественные зависимости, описывающие влияние температуры, времени

контакта и химического состава расплава на состав и выход продуктов деструктивной переработки сырой нефти, мазута, прямогонного бензина и *n*-гексана.

2. Определены оптимальные условия процесса, которые являются практически идентичными для сырья любого состава при достижении максимального выхода жидких продуктов: температура ~ 500 °С, время контакта — 0,15–0,20 с, расплав — смеси хлоридов металлов с ZnCl₂ или FeCl₃.

3. Экспериментально подтверждена высокая эффективность расплавов, содержащих кислоту Льюиса — ZnCl₂ или FeCl₃, в условиях разрабатываемого процесса, что, вероятно, связано с высокой способностью ZnCl₂ и FeCl₃ к комплексообразованию при взаимодействии с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов. Это хорошо согласуется с теоретическими представлениями о возможном каталитическом механизме протекания деструктивных превращений углеводородов в таких расплавах [7, 11].

4. Получено: увеличение выхода светлых нефтепродуктов для сырой нефти — на 22,1–23,9 %, для мазута — на 23,7–25,9 %; повышение октанового числа прямогонных бензинов на 26 пунктов, главным образом, за счет увеличения выхода изопарафинов; высокий выход изомеров при переработке индивидуальных углеводородов (до 28,9 % из *n*-гексана).

Литература

- Чекрышкин, Ю. С. Неорганические расплавы-катализаторы превращения органических веществ [Текст] / Ю. С. Чекрышкин, Е. В. Пантелеев, И. В. Шакиров, А. П. Хайменов. — М.: Наука, 1989. — 134 с.
- Rahman, D. Experimental and theoretical investigation of solar molten media methane cracking for hydrogen production [Text]: A thesis for the degree of Master of Science / Derek Rahman. — Canada: University of Alberta, 2014. — 199 p.
- Черноусов, Е. Ю. Крекинг сырой нефти в расплаве металлов [Текст] / Е. Ю. Черноусов // Вісник СНУ ім. В. Даля. — 2013. — № 14(203). — С. 64–68.
- Ai, N. Co-Production of Activated Carbon and Bio-Oil from Agricultural Residues by Molten Salt Pyrolysis [Text] / N. Ai, G. Zeng, H. Zhou, Y. He // BioResources. — 2013. — Vol. 8, № 2. — P. 1551–1562. doi:10.15376/biores.8.2.1551-1562
- Jiang, H. Hydrogen Production from Biomass Pyrolysis in Molten Alkali [Text] / H. Jiang, Y. Wu, H. Fan, J. Ji // AASRI Procedia. — 2012. — Vol. 3. — P. 217–223. doi:10.1016/j.aasri.2012.11.036
- Hathaway, B. J. Solar Gasification of Biomass: Kinetics of Pyrolysis and Steam Gasification in Molten Salt [Electronic resource] / B. J. Hathaway, J. H. Davidson, D. B. Kittelson // Journal of Solar Energy Engineering. — 2011. — Vol. 133, № 2. — Available at: \www/URL: http://doi.org/10.1115/1.4003680
- Nakatsuji, Y. The Hydrocracking of Alkyl-substituted Polynuclear Aromatic Hydrocarbons over ZnCl₂/CuCl Molten Salt Catalyst [Text] / Y. Nakatsuji, Y. Ikkaku, M. Nomura, S. Kikawa // Bulletin of the Chemical Society of Japan. Chemical Society of Japan. — 1978. — Vol. 51, № 12. — P. 3631–3634. doi:10.1246/bcsj.51.3631
- Lanetti, P. E. O. Molten salt oxidation — a safe process for hazardous organic wastes decomposition [Text] / P. E. O. Lanetti // Proceedings of the 3rd International Workshop — Advances in Cleaner Production: «Cleaner Production Initiatives and Challenges for a Sustainable World». — 2011. — 9 p.
- Nygaard, H. S. Review of thermal processing of biomass and waste in molten salts for production of renewable fuels and chemicals [Text] / H. S. Nygaard, E. Olsen // International Journal of Low-Carbon Technologies. — 2012. — Vol. 7, № 4. — P. 318–324. doi:10.1093/ijlct/ctr045
- Гликин, М. А. Процессы деструктивной переработки углеводородного сырья в неорганических расплавах. Краткий анализ [Текст] / М. А. Гликин, Е. Ю. Черноусов // Хімічна промисловість України. — 2015. — № 1(126). — С. 31–39.
- Гликин, М. А. Исследование кинетики крекинга индивидуальных углеводородов в расплаве хлоридов натрия и цинка [Текст] / М. А. Гликин, Б. Б. Мамедов, Е. Ю. Черноусов, Е. Ю. Нечистяк // Хімічна промисловість України. — 2014. — № 3(122). — С. 42–47.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ДЕСТРУКТИВНОЇ ПЕРЕРОБКИ ВУГЛЕВОДНІВ В НЕОРГАНІЧНИХ РОЗПЛАВАХ. ВПЛИВ КЕРУЮЧИХ ПАРАМЕТРІВ

Вивчено вплив основних керуючих параметрів на протікання деструктивних перетворень вуглеводнів в неорганічних розплавах з отриманням рідких продуктів. Оптимальна температура — 500 °С, час контакту — 0,15–0,20 с. В якості розплаву рекомендовано застосовувати бінарні евтектичні суміші хлоридів металів на основі кислот Льюїса — ZnCl₂ або FeCl₃.

Ключові слова: вуглеводні, деструкція, розплав, евтектичні суміші, керуючі параметри.

Гликин Марат Аронович, доктор технічних наук, професор, кафедра технологій органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Северодонецьк, Україна, e-mail: maratglik@rambler.ru.

Тарасов Вадим Юрьевич, кандидат технічних наук, доцент, кафедра общей и неорганической химии, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Северодонецьк, Україна, e-mail: vatarasov@rambler.ru.

Зубцов Евгений Иванович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра технологій неорганічних речовин та екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Северодонецьк, Україна, e-mail: mining_07@mail.ru.

Черноусов Евгений Юрьевич, аспірант, кафедра технологій органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Северодонецьк, Україна, e-mail: eychernousov@gmail.com.

Глікин Марат Аронович, доктор технічних наук, професор, кафедра технологій органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Северодонецьк, Україна.

Тарасов Вадим Юрійович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра загальної та фізичної хімії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Северодонецьк, Україна.

Зубцов Євген Іванович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра технологій неорганічних речовин та екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Северодонецьк, Україна.

Черноусов Євген Юрійович, аспірант, кафедра технологій органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Северодонецьк, Україна.

Glikin Marat, Technological Institute of East Ukraine Volodymyr Dahl National University, Severodonetsk, Ukraine, e-mail: maratglik@rambler.ru.

Tarasov Vadim, Technological Institute of East Ukraine Volodymyr Dahl National University, Severodonetsk, Ukraine, e-mail: vatarasov@rambler.ru.

Zubtsov Evgeniy, Technological Institute of East Ukraine Volodymyr Dahl National University, Severodonetsk, Ukraine, e-mail: mining_07@mail.ru.

Chernousov Evgeniy, Technological Institute of East Ukraine Volodymyr Dahl National University, Severodonetsk, Ukraine, e-mail: eychernousov@gmail.com